

10/508954

PCT/JP 03/10451

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04 OCT 2004

19.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月21日

出願番号
Application Number: 特願2002-240514
[ST. 10/C]: [JP 2002-240514]

出願人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

REC'D 03 OCT 2003

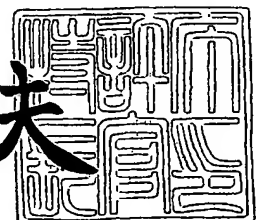
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020163

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 7 - 1 - B 3 0 8

 【氏名】 三原 崇

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 2 - 1 5 - 1 3

 【氏名】 今村 彰志

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大蛇町 6 7 7 - 4 3

 【氏名】 上倉 正雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000002886

 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008257

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量が 5,000～400,000 の範囲のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と、重量平均分子量が 5,000～200,000 の範囲の実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体とを溶解させ、次いでエステル交換触媒を添加し、減圧下でエステル交換反応させる製造方法であり、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体の製造時に用いた重合触媒を失活させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 2】 実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体が、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステル、又は脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を併用した脂肪族・芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族・芳香族ポリエステルである請求項 1 記載のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 3】 実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体が、ポリアルキレンエーテルである請求項 1 記載のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 4】 ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸が、ポリ乳酸である請求項 1 記載のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 5】 エステル交換触媒が、 $Ti(O C_n H_{2n+1})_4$ 〔式中、 n は 1～8 の整数を示す〕である請求項 1～4 の何れか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 6】 ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体とを 99：1～5：95 質量比の範囲で用いる請求項 1～5 の何れか一項に記載のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れかに記載のポリヒドロキシカルボン酸共

重合組成物の製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物からなることを特徴とするポリ乳酸用改質剤。

【請求項 8】 重量平均分子量が 10,000 以上であり、且つガラス転移温度が 60℃ 以下である請求項 7 記載のポリ乳酸用改質剤。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 記載のポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸を含有することを特徴とするポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の新規な製造方法、ポリ乳酸用改質剤、及びポリエステル組成物に関する。更に詳しくは、柔軟性、透明性、耐衝撃性、生分解性などの優れた特性を備えたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法、該製造方法より得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物からなるポリ乳酸用改質剤、及び該ポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸を含有するポリエステル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸は、トウモロコシなどの天然原料から合成され、透明性、耐熱性、溶融成形性、靱性、剛性などに優れ、中でもポリ乳酸は更に生分解性という特性も有することが知られているが、脆いため工業的用途が限定されているのが実情である。一方、ポリヒドロキシカルボン酸以外の脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸に比して、柔軟性、熱安定性、生分解性を有するが、強度が低く、ガラス転移温度も通常室温以下であり、且つ結晶性が高く、耐熱温度が低く、透明性にも乏しい。このように何れのポリマーも欠点を有しており、バランスのとれた物性を有する生分解性樹脂の開発が望まれている。

【0003】

そこで、ポリ乳酸を代表とするポリヒドロキシカルボン酸と脂肪族ポリエステルのそれぞれの長所を活かすためにこれらを共重合化する製造方法が提案されて

いる。通常、ポリヒドロキシカルボン酸と脂肪族ポリエステルとを共重合化する製造方法としては、開環重合触媒の存在下にラクトン類と脂肪族ポリエステルとを反応させて得る方法（US 5,403,897号）が一般的に知られているが、ラクトン類を用いずにポリヒドロキシカルボン酸とポリエステル類を直接的、間接的に反応させる方法もまた知られており、例えば、ジオール成分及びジカルボン酸成分からなるポリエステルと、高分子量化剤とを脱揮しながら溶融混練することにより、短時間で高分子量化と、柔軟性及び機械的強度の改善を行う方法（US 5,686,540号）、あるいはポリ乳酸とポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルとを有機溶媒を用いて共沸脱水重縮合反応による共重合反応の報告（M. Ajioka et. al., Polymer Degradation and Stability 59, 137-143(1998)）などがある。

【0004】

しかし、安定な溶融混合物を得ようとする、ポリ乳酸を主成分とするポリヒドロキシカルボン酸の熱分解、又はポリ乳酸を主成分とするポリヒドロキシカルボン酸が原料中に残留する重合触媒の作用により解重合反応が生じ安定な共重合組成物の製造が難しく、また溶融混合物を短時間でエステル交換反応させて得られた組成物では十分な共重合化がされないため、フィルムやシート化した場合に透明性の低下、ブリードアウトの発生等の問題があった。更に、高分子量化剤等を添加すると反応の制御が難しく、ゲル物が生成し易く、フィルムやシート化した場合に透明性の低下、ブリードアウトの発生、フィッシュアイの発生などの問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、原料であるポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との溶融時に溶融状態にある時間（以下、溶融滞留時間と云う）が長くても粘度の低下が小さく、使用する原料の分子量特性を損なわずに安定な製造が可能であり、且つそれぞれの優れた特性を有するポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を得る製造方法を提供することである。更に、柔軟性、透明性、耐衝撃性、生分解性などの優れた特性を

備えたポリ乳酸用改質剤、及びポリエステル組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合触媒を失活させた実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体を用いることにより、ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸との熔融時に熔融滞留時間によらず急激な粘度低下が生じず、更に熔融混合物にエステル交換触媒を添加し、減圧下でエステル交換反応させることにより、安定な製造が可能なポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、重量平均分子量が5,000～400,000の範囲のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と、重量平均分子量が5,000～200,000の範囲の重合触媒を失活させた実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体とを熔融させ、次いでエステル交換触媒を添加し、減圧下でエステル交換反応させる製造方法であり、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体の製造時に用いた重合触媒を失活させることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法を提供するものである。

【0008】

また、本発明は、前記のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物からなるポリ乳酸用改質剤を提供するものである。

【0009】

更に、本発明は前記のポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸を含有するポリエステル組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を具体的に以下に述べる。

【0011】

先ず、本発明に使用する原料のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカル

ボン酸及びポリエステルについて説明する。

【0012】

本発明で使用するポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸とは、分子内にヒドロキシル基を有する脂肪族カルボン酸類の繰り返し単位からなるものであればよく、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ポリ乳酸／グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシブチレート／バリレート共重合体等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。これらポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸の中で、特に好ましくはポリ乳酸である。また、ポリ乳酸のように繰り返し単位中に不斉炭素を有する場合、L体、D体、L体とD体の混合物（混合比率は特に限定しない）、ラセミ体の何れであってもよい。

【0013】

また、本発明で使用するポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸は、ポリ乳酸に優れた透明性、溶融成形性、剛性などの特性を付与するために、重量平均分子量が、好ましくは5,000～400,000の範囲であり、より好ましくは10,000～300,000の範囲である。

【0014】

更に、ポリヒドロキシカルボン酸におけるポリ乳酸の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。ポリヒドロキシカルボン酸におけるポリ乳酸の含有量がかかる範囲にあれば、ポリ乳酸にポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を添加した際、ポリ乳酸との相溶性が向上し、フィルムやシート等の成形品の透明性が向上し好ましい。

【0015】

本発明で使用する実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体は、重量平均分子量が好ましくは5,000～200,000の範囲であり、より好ましくは10,000～200,000の範囲、特に好ましくは15,000～150,000の範囲である。尚、本発明でいう「実質的」とは、本発明の効果を損なわない範囲内であればよいことを意味する。

【0016】

本発明で使用する実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体として、ジオール成分とジカルボン酸成分との組み合わせからなるポリエステルを用いる場合、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステル、又は脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を併用した脂肪族・芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族・芳香族ポリエステルが好ましく、これらは公知慣用の重縮合反応により製造することができる。

【0017】

本発明で使用する上記ジオール成分としては、鎖状炭化水素系側鎖、脂環式炭化水素系側鎖を有する脂肪族ジオールであれば特に種類を問わないが、中でも炭素原子数2～45の脂肪族ジオールが好ましく、具体的にはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジブチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどが挙げられる。また、これらのジオールを2種類以上併用して使用することもできる。

【0018】

また、ジカルボン酸成分は鎖状炭化水素系側鎖、脂環式炭化水素系側鎖を有す

る脂肪族ジカルボン酸、又は芳香族環を有する芳香族ジカルボン酸であれば特に種類は問わないが、この内、炭素原子数4～45の脂肪族ジカルボン酸又は炭素原子数8～45の芳香族ジカルボン酸が好ましく、具体的にはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸や、フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。また、これらのジカルボン酸成分を2種類以上併用することもできる。

【0019】

本発明で使用するポリエステルの製造方法は、特に限定されず、上記のジオール成分とジカルボン酸成分、及び重合触媒を用いて、公知慣用のエステル交換反応によって重縮合させて製造することができる。その際、ポリエステルの着色を抑制するために、亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤をジオール成分とジカルボン酸成分の合計量に対し、好ましくは10～2000ppm添加してもよい。

【0020】

また、本発明で使用する重合体は、実質的に両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルであり、ジカルボン酸成分に対してジオール成分を過剰量仕込めばよく、具体的にはジオール成分とジカルボン酸成分の仕込みモル比を、ジオール成分：ジカルボン酸成分＝1.4：1～1：1モル比が好ましく、1.2：1～1：1モル比がより好ましい。

【0021】

本発明で使用する重合触媒は、周期律表2族、3族、4族からなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属又は金属化合物からなる触媒である。かかる金属又は金属化合物からなる触媒としては、例えば、Ti、Sn、Zn、Al、Zr、Mg、Hf等の金属、又は金属化合物からなる触媒が好ましく、具体的には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサンスズ、アセチルアセトナー

ト亜鉛、4 塩化ハフニウム、4 塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体等が挙げられる。

【0022】

また、上記ポリエステルを製造する場合の重合触媒の使用量は、通常、反応が制御でき、且つ良好な品質の組成物が得られる量であればよく、一般的にジオール成分とジカルボン酸成分の合計量に対し、好ましくは10～1000ppmの範囲であり、より好ましくは20～500ppmの範囲であり、特に好ましくは30～300ppmの範囲である。

【0023】

本発明の製造方法では、ジカルボン酸成分とジオール成分及び重合触媒の存在下に重縮合した後、重合触媒を失活させることを特徴とする。

【0024】

本発明において、前記ポリエステルは反応終了後にポリエステル中に含まれる重合触媒を失活させておくことが極めて重要である。重合触媒の失活を行わない場合、ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸とポリエステルとを溶融混合する際に、重合触媒がポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸に作用して解重合を進行させるため、得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の安定した製造が困難になり、透明性や成形加工性が著しく劣ったものとなる。

【0025】

本発明におけるポリエステルに含まれる重合触媒の失活方法としては、ポリエステルの反応後にキレート化剤を添加する方法などが挙げられる。かかる方法において、重合触媒の失活剤（以下、重合触媒失活剤）の添加量は、実質的にポリエステルに用いた重合触媒を失活させる量であればよく、特に限定されるものではない。ここでキレート化剤としては、公知公用の有機系キレート化剤と無機系キレート化剤が挙げられる。有機系キレート化剤としては、例えば、アミノ酸、フェノール類、ヒドロキシカルボン酸、ジケトン類、アミン類、オキシム、フェナントロリン類、ピリジン化合物、ジチオ化合物、ジアゾ化合物、チオール類、ポルフィリン類、配位原子としてN含有のフェノール類やカルボン酸等が好まし

く挙げられる。又、無機キレート化剤としては、例えば、リン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステル等のリン化合物が好ましい。

【0026】

また、重合触媒失活剤の添加前後に、ポリエステルの化学構造を分岐状にしたり、ポリエステルを更に酸無水物又は多価イソシアネート等と公知慣用の方法で反応させて高分子量化することもできる。

【0027】

又、本発明で使用する実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体としては、ポリアルキレンエーテル（ジオール）を用いることもできる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンジオール等やこれら2種以上からなる共重合体等を挙げる事が出来る。

【0028】

次に、本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0029】

本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法は、あらかじめ乾燥させた原料であるポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体とを反応器に供給し、不活性ガス雰囲気下で好ましくは150～230℃の温度条件で熔融させる。原料の乾燥が不十分であると、熔融時に原料が加水分解してしまい、熔融混合物の著しい粘度低下や樹脂の着色、製品の品質が安定しない等の問題が生じやすい。又、熔融温度は150～230℃の範囲が好ましく、かかる範囲であればポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸が熔融し易く、且つ熱分解し難く好ましい。

【0030】

次に反応器は特に限定されるものではないが、例えば、バッチ式反応器として高真空に対応した、縦型又は横型タンク式リアクター又はニーダー等が挙げられる。連続式反応器として2軸混練押出機等が好ましく挙げられる。2軸混練押出機は、同方向又は異方向に回転する軸に、互いにかみ合うスクリューを取り付け

たもので、更にシリンダー（筒状部）には原料や添加剤の供給及び脱揮、不活性ガスの供給、減圧下での反応のための減圧装置、及びその排気等を行なうベント孔、即ち、開口面積が大きく、多数個の孔、具体的には1個から5個設けたもの等を用いることができる。これらを付設した2軸混練押出機は、原料又は重合中及び重合後のポリマーは、極めて効果的に攪拌、熔融混合、移送され、反応を速やかに進行させることができる。この他に1軸混練押出機を使用することができるが、混練効率の観点から、2軸混練押出機を用いることが好ましい。

【0031】

ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融方法は、特に限定しないが、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、不活性雰囲気下で両者を同時に反応器に供給してもよいし、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体が液状の場合、予め実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体を反応器に仕込み、固体のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸を添加したり、押出し機等を用いて熔融させてから添加してもよい。

【0032】

ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との仕込み質量比は、特に限定されるものではないが、好ましくは99:1～5:95質量比であり、より好ましくは95:5～10:90質量比である。とりわけ、上記製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物をポリ乳酸用改質剤として用いる場合には、ポリ乳酸との相溶性を高めるため、ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との質量比は、70:30～30:70質量比であることが特に好ましい。

【0033】

次に、熔融したポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸、及び実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融混合物にエステル交換触媒を添加し、好ましくは、反応温度150～230℃、減圧度5,000パスカル（以下、Paと省略する）以下でエステル交換反応を行う。

【0034】

本発明に使用するエステル交換触媒としては、周期律表2～4族の何れかに属する1種以上の元素又は該元素を含む化合物が挙げられ、周期律表2～4族に属する元素としては、例えば、Ti、Sn、Zn、Mg、Al、Zr、Hf等が好ましく、該元素を含む化合物としては、 $Ti(O C_n H_{2n+1})_4$ [式中のnは、1～8の整数] が特に好ましく、具体的には、チタンテトライソプロポキシド、又はチタンテトラブトキシド等が挙げられる。

【0035】

該エステル交換触媒の使用量としては、ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との全量に対し、好ましくは10～1000ppmの範囲であり、より好ましくは20～800ppmの範囲であり、特に好ましくは30～500ppmの範囲である。エステル交換触媒の使用量は上記の反応条件（反応温度、反応時間、減圧度など）により異なるが、エステル交換触媒の使用量がかかる範囲であれば、得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の着色や解重合の進行を最小限にとどめることができる。

【0036】

エステル交換反応時の反応温度は、上記のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸及び実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体の熔融温度であれば特に限定されないが、エステル交換反応の反応速度、及びポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸の熱分解を考えると、好ましくは150～230℃の範囲であり、より好ましくは160～220℃の範囲であり、特に好ましくは170～210℃の範囲である。

【0037】

エステル交換反応時の減圧度は、好ましくは5,000Pa以下であり、より好ましくは2,000Pa以下であり、特に好ましくは500Pa以下である。

【0038】

また、反応時間はポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融混合物の熔融粘度に比して

粘度上昇が見られる反応時間であればよく、具体的にはエステル交換反応時間は30分以上が特に好ましい。

【0039】

本発明の製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物は、従来公知の方法で該共重合体中に残留するモノマーやエステル交換触媒の除去、及びエステル交換触媒を失活させることにより、得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の保存安定性を更に向上させることができる。

【0040】

残留するモノマーの除去方法としては、例えば、触媒失活処理後に減圧脱揮により除去すればよい。また、エステル交換触媒の除去方法としては、例えば、溶媒としてメタノール／塩酸水溶液、又はアセトン／塩酸水溶液、又はこれらの混合溶液に、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を漬け込んだり、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を溶液状態で上記溶液に混合してポリマーを沈殿させながら洗浄する方法等が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去できる。

【0041】

本発明に使用するエステル交換触媒を失活させる方法としては、エステル交換反応終了後にキレート化剤を添加する方法などが挙げられる。かかる方法において、エステル交換反応触媒の失活剤（以下、エステル交換反応触媒失活剤）の添加量は、実質的にポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造に用いたエステル交換触媒を失活させる量であればよく、特に限定されるものではない。より具体的には質量換算で、エステル交換触媒1質量部に対し、0.001～10質量部使用することが好ましく、0.1～5質量部使用することがより好ましく、0.5～2質量部使用することが特に好ましい。ここでキレート化剤としては、公知公用の有機系キレート化剤と無機系キレート化剤が挙げられる。有機系キレート化剤としては、例えば、アミノ酸、フェノール類、ヒドロキシカルボン酸、ジケトン類、アミン類、オキシム、フェナントロリン類、ピリジン化合物、ジチオ化合物、ジアゾ化合物、チオール類、ポルフィリン類、配位原子としてN含有のフェノール類やカルボン酸等が好ましい。又、無機キレート化剤としては、例え

ば、リン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステル等のリン化合物が好ましい。

【0042】

以上のようにして得られた本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物は、重量平均分子量が10,000～400,000の範囲であることが好ましく、10,000～300,000の範囲であることがより好ましく、10,000～250,000の範囲であることが特に好ましい。

【0043】

また、ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸をA成分、実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体をB成分とした時、A成分及びB成分の仕込み比率及びこれら成分の分子量により異なるが、AB型ブロック共重合体、ABA型ブロック共重合体、その他のブロック共重合体、A成分、B成分などの何れを含んでいてもよい。

【0044】

本発明の製造方法により得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物は、ポリ乳酸用改質剤として用いることができる。また、ポリ乳酸用改質剤としては、重量平均分子量が10,000以上、より具体的には、透明性を維持し、ブリードアウトを抑制し、且つ優れた耐衝撃性、柔軟性を付与するために、重量平均分子量が15,000～300,000の範囲が好ましく、20,000～250,000の範囲がより好ましく、25,000～200,000の範囲が特に好ましい。また、ガラス転移温度(T_g)は、60℃以下が好ましく、-70～60℃の範囲がより好ましく、-65～60℃の範囲が特に好ましい。ポリ乳酸にポリ乳酸用改質剤を添加することにより、ポリ乳酸の耐衝撃性、柔軟性を向上させ、耐熱性及び透明性を維持し、ブリードアウトの発生を抑制することができる。

【0045】

次に本発明のポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸とを含有するポリエステル組成物について説明する。ここで本発明において、通常、厚みによりシートとフィルムを慣用的に使い分けているが、混乱を避けるために総称してフィルムとする。また、本発明で用いるフィルムの厚みには特に制限はないが、一般的に用いられてい

る $5\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の範囲のものをいう。

【0046】

本発明のポリエステル組成物は、本発明の前記ポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸とを含有することを特徴とする。本発明のポリエステル組成物に用いるポリ乳酸の重量平均分子量は、 $10,000$ 以上であることが好ましく、 $50,000$ 以上がより好ましく、 $100,000$ 以上が特に好ましい。本発明のポリエステル組成物に用いるポリ乳酸がかかる重量平均分子量であれば、優れた機械的強度を有する。

【0047】

本発明のポリエステル組成物は、ポリ乳酸とポリ乳酸用改質剤とを熔融混練してもよいし、予めポリ乳酸に高濃度のポリ乳酸用改質剤をブレンドしたマスターバッチとして用いることもできる。また、本発明のポリエステル組成物におけるポリ乳酸とポリ乳酸用改質剤との混合割合は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸 100 部に対して、ポリ乳酸用改質剤を $3 \sim 70$ 部添加するのが好ましく、 $5 \sim 60$ 部の範囲がより好ましく、 $5 \sim 50$ 部の範囲が特に好ましい。ポリエステル組成物において、かかる混合割合であれば、耐衝撃性、柔軟性を向上し、且つ耐熱性を維持しつつ、ブリードアウトの発生を抑制することができる。

【0048】

本発明のポリエステル組成物は、ポリ乳酸用改質剤の添加量を調製することにより、例えば、厚さ $200\mu\text{m}$ の無延伸フィルムでデュポン衝撃強度値が $0.20 \sim 5.0\text{J}$ の範囲、厚さ $50\mu\text{m}$ の延伸フィルムでフィルムインパクト値 $1 \sim 10\text{J}$ の範囲を示す。更に、ポリエステル組成物で厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルムを作製し、レオメトリクス株式会社製の RSA II を用いて測定温度 20°C 、測定周波数 6.28 (rad/s) で測定した貯蔵弾性率 (E') で比較すると、ポリ乳酸の貯蔵弾性率が $3.0 \sim 3.5\text{ GPa}$ を示すのに対し、本発明のポリエステル組成物の貯蔵弾性率は、 $1.0 \sim 3.0\text{ GPa}$ であり、ポリ乳酸用改質剤の添加量や種類によっては $0.6 \sim 2.4\text{ GPa}$ を示す。

【0049】

また、本発明のポリ乳酸用改質剤は、ポリ乳酸の耐熱性を維持しつつ、耐衝撃

性を付与することができる。例えば、本発明のポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸とを含むポリエステル組成物は、ポリ乳酸が有する T_g ($55 \sim 62^\circ\text{C}$) の大幅な低下を抑え、ポリ乳酸 100 部に対して、ポリ乳酸用改質剤を 30 部添加した場合で 50°C 以上の T_g を有する。

【0050】

更に、本発明のポリ乳酸用改質剤は、ポリ乳酸の透明性を損なわない。例えば、ポリ乳酸用改質剤の添加量が 15 部以下のポリエステル組成物の場合、 $100\ \mu\text{m}$ の厚さのプレスフィルムでは、ヘーズ値 20% 以下の透明性フィルムを得ることができる。本発明のポリ乳酸用改質剤の添加量が少ない場合、更に透明性が高いヘーズ値 10% 以下のフィルムを得ることができる。

【0051】

また、本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物は、公知慣用の有機フィラー、無機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、着色剤、発泡剤、可塑剤等の添加剤を必要に応じて使用することもできる。これら添加剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されるものではないが、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物に対して、質量換算で 0.01 ~ 30% の範囲で添加することが好ましく、質量換算で 0.01 ~ 20% の範囲で添加することがより好ましく、質量換算で 0.01 ~ 10% の範囲で添加することが特に好ましい。

【0052】

本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物を用いた成形品又はフィルム ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形、 $250\ \mu\text{m}$ 厚) を 35°C 、湿度 80% の恒温恒湿器に放置したとき、これら成形品表面から 200 日以上ブリード物が発生しない。更に良好な分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月の間に外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

【0053】

本発明のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物は、各種成形品、成形用樹脂、包装用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤用樹脂、衛生材料、医療用材料、繊維材料、農業資材、漁業資材、紙等へのラミネーション用材料、発泡樹脂材料等として有用である。より具体的には例えば、各種成形品としてはトレイ、カップ、皿、プリスター、ブロー成形品、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器、射出成形品（ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセットおよびケース、使い捨てのスプーンやフォーク、ボールペン等の文房具等）等に有用である。包装材料としては、シート用材料、フィルム用材料等、より具体的には、シュリンクフィルム、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等、衛生材料としては紙おむつ、生理用品、医療用材料としては創傷被覆材、縫合糸等、繊維材料としては織物や編物をはじめ、レース、組物、網、フェルト、不織布等、農業資材として発芽フィルム、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生フィルム、苗木ポット等、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等、また、紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ（結束バンド）、プリペイカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等、多岐にわたる用途が挙げられる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、これら実施例に何ら限定されるものではない。また、実施例において特に断りがない限り「部」又は「%」は質量換算とする。尚、諸特性は以下に記載した方法により測定した。

【0055】

[分子量の測定方法]

東ソー株式会社製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置（以下、GPCと省略する）「HLC-8020」を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて標準ポリスチレンとの比較で測定を行った。

【0056】

[熱的物性の測定方法]

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量測定装置「DSC 220C」（以下、DSCと省略する）を用いてガラス転移温度（T_g）及び融点（T_m）をJIS K 7121に準拠して測定した。

【0057】

[プロトン核磁気共鳴（以下、¹H-NMRと省略）の測定方法]

¹H-NMR装置（日本電子株式会社製、JNM-LA300）を用い、クロロホルム-d（CDCl₃）の溶液として測定した。

【0058】

[貯蔵弾性率（E'）の測定方法]

レオメトリックス社製RSAIIを用い、厚さ200 μm×幅5 mm×長さ35 mmのポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物の試験片をFILM TEXTUREジオメトリーで測定した。

【0059】

[透明性の測定方法]

厚さ200 μmのポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物及びポリエステル組成物のフィルムを5 cm×5 cmの正方形に切り抜き、濁度計（日本電色工業株式会社製ND-1001DP）にてヘーズ測定を行った。

【0060】

[デュポン衝撃強度の試験方法]

デュポン衝撃強度測定装置を用いて、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、先に得られたフィルムの50%破壊エネルギーを求めた（JIS K 5400に準拠）。

【0061】

[ブリードアウトの試験方法及び評価方法]

厚さ $200\mu\text{m}$ のポリエステル組成物フィルムを 35°C 、湿度 80% に保ってタバイエスパック社製高温恒湿器 PR-2F 中に放置し、 200 日以上経過してもブリードアウトしないものを○、ブリードアウトしたものを×と表記した。

【0062】

《参考例1》脂肪族ポリエステルB-1の製造

反応器にセバシン酸（以下、SeAと省略する）を1モル当量とプロピレングリコール（以下、PGと省略する）を1.4モル当量仕込み、窒素気流下で 150°C から1時間に 10°C ずつ昇温し、生成する水を留去しながら 230°C まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して 100ppm を加えて、 200Pa まで減圧して8時間反応を続けた。その結果、数平均分子量（以下、 M_n と省略する）が $35,000$ 、重量平均分子量（以下、 M_w と省略する）が $62,000$ の脂肪族ポリエステル（B-1）を得た。

【0063】

《参考例2》脂肪族ポリエステルB-2の製造

反応器にSeAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で 150°C から1時間に 10°C ずつ昇温し、生成する水を留去しながら 230°C まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して 100ppm を加えて、 200kPa まで減圧して8時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して 110ppm を添加し、 333Pa まで減圧して 220°C で1時間攪拌した。その結果、 M_n が $35,000$ 、 M_w が $63,000$ の脂肪族ポリエステル（B-2）を得た。

【0064】

《参考例3》脂肪族ポリエステルB-3の製造

反応器にSeAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で 150°C から1時間に 10°C ずつ昇温し、生成する水を留去しながら 230°C まで加熱攪拌してエステル化反応を行った。2時間後、重合触媒としてチタンテトラ

プトキシドを仕込み原料量に対して50ppmを添加し、200Paまで減圧して3時間反応を続けた。反応後に、ピロメリット酸二無水物（以下、PMDAと省略する）2部を添加し、200℃で0.1kPaで減圧しながら3時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒失活剤としてジエチルエキシルホスホン酸を仕込み原料量に対して100ppmを添加し、266Paまで減圧して220℃で1時間撹拌した。その結果、Mnが33,000、Mwが75,000の脂肪族ポリエステル（B-3）を得た。

【0065】

《参考例4》脂肪族ポリエステルB-4の製造

反応器にジカルボン酸としてコハク酸（以下、SuAと省略する）とアジピン酸（以下、AAと省略する）とをそれぞれSuA76部、AA24部となるように仕込み、ジカルボン酸の1モル当量に対して1.4モル当量の1,4-ブタンジオール（以下、1,4BGと省略する）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温して、生成する水を留去しながら220℃まで加熱撹拌してエステル化反応させた。2時間後、重合触媒としてチタンテトラプトキシドを仕込み原料量に対して50ppmを添加し、133Paまで減圧して5時間反応を続けた。反応後に得られたポリエステルの20重量%トルエン溶液に調製し、ポリエステルに対して0.05部のヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HMDIと省略する）を加え、更にオクタン酸スズをポリエステルに対して0.01部添加して100℃で1時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒失活剤として、モノプロピルホスホン酸を仕込み原料量に対して200ppmを添加し、650Paまで減圧して180℃で1時間撹拌した。その結果、Mnが51,000、Mwが95,000の脂肪族ポリエステル（B-4）を得た。

【0066】

《参考例5》脂肪族ポリエステルB-5の製造

反応器にSuAを1モル当量とPGを1.4モル当量仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら220℃まで加熱撹拌してエステル化反応させた。2時間後、重合触媒としてチタンテトライソプロポキシドを仕込み原料量に対して150ppmを添加し、133Paまで

減圧して7時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して150 ppmを添加し、133 Paまで減圧して220℃で1時間攪拌した。その結果、Mnが18,000、Mwが27,000の脂肪族ポリエステル(B-5)を得た。

【0067】

《参考例6》脂肪族・芳香族ポリエステルB-6の製造

反応器にジカルボン酸としてAA及びテレフタル酸(以下、TPAと省略する)とをそれぞれAAが47部、TPAが53部となるよう仕込み、ジカルボン酸1モル当量に対して1.25モル当量の1,4BGを仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温し、生成する水を留去しながら230℃まで加熱攪拌してエステル化反応させた。2時間後、エステル交換触媒としてチタンイソプロポキシドを仕込み原料量に対して100 ppmを添加し、133 Paまで減圧して8時間反応を続けた。反応終了後、重合触媒失活剤として、2-エチルヘキサン酸ホスフェートを仕込み原料量に対して110 ppmを添加し、133 Paまで減圧して200℃で1時間攪拌した。その結果、Mnが48,000、Mwが103,000の脂肪族・芳香族ポリエステル(B-6)を得た。

【0068】

参考例1～6で得られたポリエステルの内容を表1にまとめた。

【0069】

【表 1】

表 1	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6
ポリエステル略号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
ポリエステル原料						
ジオール成分	PG	PG	PG	1,4BG	PG	1,4BG
ジカルボン酸成分	SeA	SeA	SeA	SuA/AA =76/24wt	SuA	AA/TPA =47/53wt
高分子量化剤	—	—	PMDA	HMDI	—	—
重合触媒	TIPT	TIPT	TIBT	TIBT オクタン酸Sn	TIPT	TIPT
重合触媒失活剤	—	2-EtHP	DEHPA	MPA	2-EtHP	2-EtHP
ポリエステル物性						
融点 (°C)	-21	-21	-21	94	2	118
M _w (°C)	62,000	63,000	75,000	95,000	27,000	103,000
M _n (°C)	35,000	35,000	33,000	51,000	18,000	48,000

【0070】

本発明に記載の表中の略号は、以下を意味する。

- PG : プロピレングリコール
 1,4BG : 1,4-ブタンジオール
 SeA : セバシン酸
 SuA : コハク酸
 AA : アジピン酸
 TPA : テレフタル酸
 PMDA : ピロメリット酸二無水物
 HMDI : ヘキサメチレンジイソシアネート
 TIPT : チタンテトライソプロポキシド
 TIBT : チタンテトラブトキシド

2-EtHP: 2-エチルヘキサン酸ホスフェート

DEHPA: ジエチルヘキシルホスホン酸

MPA: モノプロピルホスホン酸

【0071】

《実施例1》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物C-1の製造

反応器に参考例2で得た脂肪族ポリエステルB-2を50部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度200℃で加熱した。その後、ポリ乳酸〔Mnが92,000、Mwが170,000、L体:D体=98.5:1.5（モル比）のもの；以下、PLA1と省略する〕を50部添加して熔融混合させた。B-2とPLA1が均一に熔融混合したことを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mnが51,000、Mwが105,000であった。更に2時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが51,000、Mwが104,000の熔融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して200ppm添加し、減圧度80Paで4時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して500ppmを添加して、Mnが58,000、Mwが125,000のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物（C-1）を得た。得られたC-1は、熔融後の分子量に比して著しく高い分子量を有しており、性状は固体であった。また、GPC測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0072】

《実施例2》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物C-2の製造

反応器に参考例2で得た脂肪族ポリエステルB-2を10部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度205℃で加熱した。その後、PLA1を90部添加して熔融混合させた。B-2とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところMnが47,000、Mwが102,000であった。更に2時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが47,000、Mwが101,000の熔融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを熔融混合物に対して100ppm添加し、減圧度133Paで3時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して500ppmを添加して、Mnが70,000、Mwが126,000のポリヒドロキシカルボン

酸共重合組成物 (C-2) を得た。得られた C-2 は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC 測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0073】

《実施例 3》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 C-3 の製造

反応器に参考例 3 で得た脂肪族ポリエステル B-3 を 30 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 190℃ で加熱した。その後、ポリ乳酸 [Mn が 42,000、Mw が 87,000、L 体 : D 体 = 100 : 0 (モル比) のもの ; 以下、PLA2 と省略する] を 60 部、ポリカプロラクトン (Mn 32,000、Mw 52,000 のもの ; 以下、PCL と省略する) を 10 部添加し、溶融混合させた。B-3 と PLA2 と PCL が均一に溶融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mn が 36,000、Mw が 83,000 であった。更に 2 時間溶融混合し、分子量測定を行ったところ、Mn が 36,000、Mw が 83,000 の溶融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して 250 ppm 添加し、減圧度 133 Pa で 4.5 時間反応させた。反応終了後に 2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 500 ppm を添加して、Mn が 43,000、Mw が 92,000 のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 (C-3) を得た。得られた C-3 は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC 測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0074】

《実施例 4》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 C-4 の製造

反応器に参考例 4 で得た脂肪族ポリエステル B-4 を 40 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 205℃ で加熱した。その後、PLA1 を 60 部添加して溶融混合させた。B-4 と PLA1 が均一に溶融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ Mn が 48,000、Mw が 105,000 であった。更に 2 時間溶融混合し、分子量測定を行ったところ Mn が 48,000、Mw が 104,000 の溶融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して 100 ppm 添加し、減圧度 133 Pa で 3 時間反応させた。反

応終了後に 2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 350 ppm を添加して、 M_n が 70,000、 M_w が 156,000 のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 (C-4) を得た。得られた C-4 は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC 測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0075】

《実施例 5》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 C-5 の製造

反応器に参考例 5 で得た脂肪族ポリエステル B-5 を 50 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 190℃ で加熱した。その後、ポリ乳酸 [M_n が 150,000、 M_w が 250,000、L 体 : D 体 = 100 : 0 (モル比) のもの ; 以下、PLA3 と省略する] を 50 部添加して溶融混合させた。B-5 と PLA3 が均一に溶融混合したことを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、 M_n が 56,000、 M_w が 136,000 であった。更に 1 時間溶融混合し、分子量測定を行ったところ M_n が 51,000、 M_w が 134,000 の溶融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して 100 ppm 添加し、減圧度 200 Pa で 3 時間反応させた。反応終了後に 2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して 500 ppm を添加して、 M_n が 72,000、 M_w が 155,000 のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 (C-5) を得た。得られた C-5 は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC 測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0076】

《実施例 6》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物 C-6 の製造

反応器に参考例 6 で得た脂肪族・芳香族ポリエステル B-6 を 90 部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度 190℃ で加熱した。その後、ポリ乳酸 [M_n が 85,000、 M_w が 160,000、L 体 : D 体 = 95 : 5 (モル比) のもの ; 以下、PLA4 と省略する] を 10 部添加して溶融混合させた。B-6 と PLA4 が均一に溶融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、 M_n が 51,000、 M_w が 109,000 であった。更に 5 時間溶融混合し、分子量測定を行ったところ M_n が 51,000、 M_w が 108,000 の溶融混合物

を得た。その後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して150ppm添加し、減圧度250Paで5時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して400ppmを添加して、Mnが60,000、Mwが135,000のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物(C-6)を得た。得られたC-6は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0077】

《実施例7》ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物C-7の製造

反応器に予め再沈澱法により精製したポリエチレングリコール(Mnが12,000、Mwが13,000のもの；以下、PEGと省略する)を30部仕込み、窒素雰囲気下、ジャケット温度195℃で加熱した。その後、PLA4を70部添加して溶融混合させた。PEGとPLA4が均一に溶融混合したのを目視で確認した後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して150ppm添加し、減圧度200Paで4時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して200ppmを添加して、Mnが23,000、Mwが33,000のポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物(C-7)を得た。得られたC-7は溶融後の分子量に比して著しく高く、性状は固体であった。また、GPC測定で単峰性の単一ピークを示した。

【0078】

《比較例1》

反応器に参考例1で得た脂肪族ポリエステルB-1を50部仕込み、窒素雰囲気下、205℃で加熱した。その後、PLA4を50部添加して溶融混合させた。B-1とPLA4が均一に溶融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところMnが34,000、Mwが80,000であった。更に3時間溶融混合し、分子量測定を行ったところMnが32,000、Mwが56,000の溶融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを溶融混合物に対して150ppm添加し、減圧度133Paで5時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して350ppm添加して、Mnが36,000、Mwが63,000の樹脂組成物(C-8)を得た。

【0079】

《比較例2》

反応器に参考例2で得た脂肪族ポリエステルB-2を50部仕込み、窒素雰囲気下、195℃で加熱した。その後、PLA1を50部添加して熔融混合させた。B-2とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところMnが48,000、Mwが101,000であった。更に1時間熔融混合し、分子量測定を行ったところMnが48,000、Mwが100,000の熔融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを120ppm添加し、大気圧下で8時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して200ppm添加して、Mnが26,000、Mwが46,000の樹脂組成物(C-9)を得た。

【0080】

《比較例3》

反応器に参考例2で得た脂肪族ポリエステルB-2を50部仕込み、窒素雰囲気下、195℃で加熱した。その後、PLA1を50部添加して熔融混合させた。B-2とPLA1が均一に熔融混合したのを目視で確認した後、分子量測定を行ったところ、Mnが48,000、Mwが100,000であった。更に1時間熔融混合し、分子量測定を行ったところ、Mnが48,000、Mwが100,000の熔融混合物を得た。その後、チタンテトラブトキシドを150ppm添加し、減圧度133Paで0.5時間反応させた。反応終了後に2-エチルヘキサン酸ホスフェートを反応物に対して300ppm添加して、Mnが48,000、Mwが100,000の樹脂組成物(C-10)を得た。得られた樹脂組成物はべとついていた。

【0081】

上記の実施例1～7及び比較例1～3について、表2-1及び表2-2にまとめた。

【0082】

実施例1～7のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融混合物の分子量は熔融滞留時

間によらずほぼ一定であるが、比較例 1 に示された実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体に重合触媒失活剤を添加しない場合、溶融混合物の分子量は溶融滞留時間が長くなると著しく低下した。又、得られた組成物には多量のラクチドが含まれていた。一方、比較例 2 から実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体中に含まれる重合触媒を失活させておいても減圧しなければ、エステル交換触媒の作用により、ポリヒドロキシカルボン酸が解重合してしまい、所望の共重合組成物を得ることができない。更に、比較例 3 からエステル交換反応時間が短時間であると溶融混合物の粘度上昇が見られず、実質上、単に溶融混合したものと同一の性状を示した。又、NMR スペクトル測定により決定した実施例 1 ～ 7 で得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物中のポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体の質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体の仕込み比とほぼ同一であった。一方、同様に比較例 1、比較例 2 で得られた樹脂組成物中のポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体の質量比は、ポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシ基を有する重合体の仕込み比と大きく異なっていた。

【0083】

【表 2】

表 2-1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリヒドロ キシカルボン 酸	PLA1	PLA1	PLA2 ／PCL	PLA1	PLA3	PLA4	PLA4
Mw	170,000	170,000	87,000 ／ 52,000	170,000	250,000	160,000	160,000
Mn	92,000	92,000	42,000 ／ 32,000	92,000	150,000	85,000	85,000
仕込量	50	10	60／10	60	50	10	70
重合体	B-2	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	PEG
仕込量	50	90	30	40	50	90	30
共重合 組成物							
ポリマー名	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Mw	125,000	156,000	92,000	156,000	155,000	135,000	33,000
Mn	58,000	70,000	43,000	70,000	72,000	60,000	23,000
Tg(°C)	-47、53	-46、53	-44、54	-12	50	-23、55	57
Tm(°C)	-24、164	-24、165	-21、160	57、94	1、161	115、160	35、161
ポリヒドロ キシカルボン 酸／重 合体の 質量比	49／51	90／10	59、9 ／32	58／42	48／52	10／90	67／33

【0084】

注1) 表2-1、表2-2、表3において、仕込量、又は配合部数の単位は、

特に断りの無い限り、質量基準である。

注2) 表2-1、表2-2、表3において、共重合組成物とは、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を云う。

【0085】

【表3】

表2-2	比較例1	比較例2	比較例3
ポリヒドロキシカルボン酸	PLA4	PLA1	PLA1
M _w	160,000	170,000	170,000
M _n	85,000	92,000	92,000
仕込量(部)	50	50	50
重合体	B-1	B-2	B-2
仕込量(部)	50	50	50
ポリマー名	C-8	C-9	C-10
M _w	63,000	46,000	100,000
M _n	36,000	26,000	48,000
T _g (°C)	-48	-51、50	-51、53
T _m (°C)	-21、50	-23、160	-21、161
ポリヒドロキシカルボン酸/ 重合体の質量比	33/64	28/72	50/50

【0086】

《実施例8》

実施例2で得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物C-2を60℃で3時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃にて厚さ200μmのフィルムを作製した。このフィルムはヘーズ値が15%、デュポン衝撃値が0.51J、25℃における貯蔵弾性率(E')が1.8GPa、ブリードアウト評価結果は○であった。

【0087】

《実施例 9～14》及び《比較例 4～7》

PLA1 と実施例 1 で得られた (C-1) および実施例 3～7、比較例 1～3 で得られた (C-3) ～ (C-10) および PLA1 を十分に乾燥した後、表 3 及び表 4 に示す配合比にて、東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃、10 分間溶融混練してポリエステル組成物 (P-1) ～ (P-10) を得た。得られたポリエステル組成物を 60℃ で 3 時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃ にて厚さ 200 μ m のフィルムを作製した。

【0088】

《比較例 7》 PLA1 のフィルム作製

PLA1 を 70℃ で 3 時間減圧乾燥させた後、加熱プレス機を用いて、195℃ にて厚さ 200 μ m のフィルムを作製した。

【0089】

実施例 9～14、比較例 4～7 で得られたフィルムについて、ヘーズ測定、デュポン衝撃強度測定、貯蔵弾性率（以下、E' と省略する）測定、ブリードアウト評価の結果を表 3 及び表 4 に示した。

【0090】

【表 4】

表 3	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ポリエステル 組成物	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ポリ乳酸	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
配合部数	100	100	100	100	100	100
共重合組 成物	C-1	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
配合部数	10	10	10	30	30	30
ヘーズ値 (%)	10	18	15	2	26	3
デュポン衝 撃強度値 (J)	0.35	0.33	0.30	0.10	0.41	0.10
E' (GPa/ 25℃)	2.8	2.6	2.5	1.9	2.3	1.0
ブリットアウ ト評価	○	○	○	○	○	○

【0091】

【表 5】

表 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリエステル組成物	P-7	P-8	P-9	P-10
ポリ乳酸	PLA1	PLA1	PLA1	PLA1
配合部数 (部)	100	100	100	—
樹脂組成物	C-7	C-8	C-9	—
配合部数 (部)	10	20	10	—
ヘーズ値 (%)	26	30	9	2
デュポン衝撃強度 値(J)	0.3	0.5	0.3	0.08
E' (Gpa/25°C)	2.6	2.5	2.9	3.3
ブリードアウト評価	×	×	×	○

【0092】

実施例 9～14 に示したように、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を改質剤として含有するポリエステル組成物は、比較例 4～7 で示した実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体中の重合触媒を失活処理しないポリエステルをポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造に使用したもの、又は大気圧下でエステル交換反応して得られた組成物、又は短時間かつ減圧下でエステル交換反応させて得られた組成物、又はポリ乳酸に比して、優れた耐衝撃性または柔軟性、透明性、耐ブリードアウト特性を有する。

【0093】

《実施例 15》分解性試験

実施例 1～14 で得られたポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物、及びポリエステル組成物の塊状又は金網に挟んだフィルムを 45℃ に保った電動コンポスト中に埋設した。30 日後に金網を取り出したところ、ポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物、及びポリエステル組成物は殆ど原形をとどめていなかった。更に 60 日後には、確認できない程に分解が進んでいた。このことから、本発明で得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物、及びポリエステル組成物は分解性に

も優れる。

【0094】

【発明の効果】

本発明により、原料であるポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融時に熔融滞留時間が長くても粘度低下せず、使用する原料の分子量特性を損なわずに工業的に安定な製造が可能であり、且つ、ポリヒドロキシカルボン酸と実質的に両末端にヒドロキシル基を有する重合体のそれぞれの優れた特性を有するポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物を得る製造方法を提供することができる。また、該製造方法により得られるポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物からなるポリ乳酸用改質剤を提供する。更に、本発明のポリ乳酸用改質剤とポリ乳酸を含有するポリエステル組成物は、柔軟性、透明性、耐衝撃性、生分解性などの優れた特性を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と両末端にヒドロキシル基を有する重合体との熔融時に熔融滞留時間が長くても粘度低下が少なく、原料の分子量特性を損なわずに安定な共重合組成物の製造が可能であり、且つそれぞれの優れた特性を有するポリヒドロキシカルボン酸共重合組成物の製造方法を提供出来、柔軟性、透明性、耐衝撃性、生分解性等に優れるポリ乳酸用改質剤、及びポリエステル組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量(Mw)が5,000～400,000のポリ乳酸を必須成分とするポリヒドロキシカルボン酸と、Mwが5,000～200,000の重合触媒を失活させた実質的に両末端がヒドロキシル基である重合体とを熔融させ、次いでエステル交換触媒を添加し、減圧下でエステル交換反応させる製造方法であることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-240514
受付番号	50201235550
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月21日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-240514

出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社